

20-4747

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00579342

TETRAFLUOROETHYLENE/PERFLUORO(ALKYL
COPOLYMER POWDER FOR
POWDER PROCESSING

VINYL ETHER)

PUB. NO.: 55-066942 [JP 55066942 A]

PUBLISHED: May 20, 1980 (19800520)

INVENTOR(s): SAITO TAKUZO

APPLICANT(s): DU PONT MITSUI FLUOROCHEM CO LTD [399888] (A Japanese
Company

or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 53-139298 [JP 78139298]

FILED: November 14, 1978 (19781114)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve the thermal stability and to obtain powder for processing suitable to thick film forming, by incorporating a specific amount of an alkali metal hydroxide or carbonate into the copolymer as a heat stabilizer.

CONSTITUTION: A tetrafluoroethylene (TFE)/perfluoro (alkyl vinyl ether)(PFVE) copolymer powder is incorporated with 0.1-1,000ppm of a hydroxide or carbonate of an alkali metal, e.g. Li, Na, or K, to improve the heat stability. The resulting powder has improved effects on formation of films thicker than 100.mu., without foaming products.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—66942

⑪ Int. Cl.³

C 08 L 27/18

C 08 K 3/20

識別記号

CAB

庁内整理番号

7102—4J

7016—4J

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月20日

発明の数 1

審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ 粉末加工用テトラフルオロエチレン / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体粉末

⑮ 特 願 昭53—139298

⑯ 出 願 昭53(1978)11月14日

⑰ 発 明 者 齊藤卓三

清水市駒越2016番地

⑱ 出 願 人 三井フロロケミカル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目2番3号

⑲ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1. 【発明の名称】

粉末加工用テトラフルオロエチレン / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体粉末

2. 【特許請求の範囲】

熱安定剤としてアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩を 0.1 ~ 1000 ppm 含む平均粒径 1 ~ 500 μ の粉末加工用テトラフルオロエチレン / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体粉末。

3. 【発明の詳細な説明】

本発明は、粉末加工用粉末として、特に厚膜成形に適した粉末加工用粉末として有用な、熱安定化されたテトラフルオロエチレン (TFE) / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PFVE) 共重合体粉末に関するものである。

TFE / PFVE 共重合体はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と殆んど変わらない優れ

た諸物性と一致の熱可塑性樹脂が持つ優れた加工性とを兼備するフッ素樹脂として知られている。本発明者は上記共重合体の優れた諸特性に注目し、粉末加工用粉末として改めて優れた加工性を持つ粉末を発明し (特公昭52-44576)、ついで、上記粉末を用いて従来フッ素樹脂では困難とされていた厚膜形成を容易に行なう方法の開発に成功した (特開昭51-127187)。

しかし、厚膜成形は従来該共重合体に適用されて来た成形条件、例えば射出成形、押出成形、ダイスパージョン塗布などに比べて、しばしば苛酷な成形条件が要求され、この結果、該共重合体が熱分解をひこし、劣化現象が生ずることがあった。

従来 PTFE、TFE / PFVE 共重合体、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) の如きパーフルオロ化されたフッ素樹脂においては熱安定剤は使用されてい

ない。その理由はこれらの樹脂は本質的に高い熱安定性を有しているため、通常の成形条件下では熱分解を無視することができたためである。

一方、その分子内に水素を含むフッ素樹脂。例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)などについては、幾つかの熱安定剤が知られている。しかし、これらの熱安定剤はPVDF及びETFEには有効であるが、TFE/PPVE共重合体にはほとんど効果がなく、逆に熱分解を促進するものさえある。例えば、特開昭52-25850号にはETFEの熱安定剤として銅及び銅化合物が記載されているが、これらの化合物の使用はTFE/PPVE共重合体の熱分解を促進する。その他、 α -アルミナ(特公昭51-87187)、周期律表第IV-A族金属の炭酸塩・リン酸塩(特公昭48-87980, -87981, -88215

- 3 -

膜厚の成形品に成り易く、また、 1×10^5 ポアズより高い場合には、溶融流動性が悪いため、成形性が悪く、更には平滑な表面を有する成形品が得難いという問題がある。上記範囲の溶融粘度を与えるのに好適なPPVEとしては、例えばパーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ペンチルビニルエーテル)の如き炭素数1~5のアルキル基を有するPPVEが好ましい。

上記共重合体は熱安定性の高いものであるが、該共重合体にリチウム、ナトリウム、カリウムなどの如きアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩を0.1~1000 ppm添加することにより、更に高い熱安定性を有するものに改良できる。

TFE/PPVE共重合体の熱分解は高温で長時間、該共重合体を溶融することにより生ずるが、殊に粉末加工の如き空気の下における溶融成

特開昭55-66942(2)

号)など、多数の熱安定剤が提案されているが、上記化合物はいずれもTFE/PPVE共重合体に対する熱安定効果がないことが見出された。

本発明者は、上記知見に基づきTFE/PPVE共重合体の粉末加工用粉末に通した新規な熱安定剤について研究の結果、熱安定剤としてアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩を0.1~1000 ppm含む平均粒径1~500 μ の粉体加工用TFE/PPVE共重合体粉末が該共重合体の厚膜成形に好適な組成物であることを発見し、本発明を完成した。

本発明におけるTFE/PPVE共重合体は、880℃における比溶融粘度が約 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ ポアズの範囲にあることが好ましく、より好ましい範囲は $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポアズである。比溶融粘度が 1×10^3 ポアズより低い場合には、溶融時「たれ」が生じ易く、不均一な

- 4 -

形の場合に著るしい。本発明の該共重合体粉末は上記粉末加工の如き苛酷な条件下においても良好な熱安定性を示すほか、熱安定剤の添加量が少なくてすむところから、該共重合体の機械的性質、電気的性質、化学的性質及び非粘着性などに悪影響を与えないという利点を有している。

このように優れた効果を有するアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩はTFE/PPVE共重合体において特定の熱安定効果を示すように見え、例えばETFE、PVDFなどには全く熱安定効果がなく、又FEPにおいてはその熱安定効果は微弱である。該水酸化物又は炭酸塩の添加量は0.1~1000 ppm好ましくは1~200 ppmである。1000 ppmを超える該水酸化物又は炭酸塩の使用は共重合体の溶融粘度を増大させ成形性を悪くするほか、該共重合体の有する種々の性質例えば電気的性質に悪影響を及ぼすおそれがあり、

- 6 -

- 5 -

一方、0.1 ppmより少ない該水酸化物又は炭酸塩の使用は該共重合体に有効な熱安定効果を与えない。

本発明の粉末は熱安定化された粉末加工用粉末であり、特に100μを超える厚膜の成形において成形面に缺陷を与えない粉末加工用粉末として、優れた効果を持つものである。該粉末の平均粒径は粉末加工用に適した1~500μの範囲であり、特に粉体塗料として使用する場合には1~100μの範囲であることが望ましく、また回転成形などの粉末成形用に使用する場合には100~500μの範囲であることが望ましい。

TFE/PPVE共重合体へのアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩の添加、混合方法としては、(1)混合を終えたTFE/PPVE共重合体の水分散液又は塩化アルカン液体分散液中へ該水酸化物又は炭酸塩を添加、混合し、ついで常法に従い、

- 7 -

る容器内に噴霧して該粒子を乾燥せしめ、粒径85μのTFE/PPVE共重合体粉末を得た。

次いで、該共重合体粉末をアルミ板上に静電吹付けし、850℃で15分間焼成して厚さ約70μの塗膜を得、その塗膜の状態を観察した。

また、該共重合体の熱分解による加熱減量を次のようにして求めた。

まず、該粉末約5gをアルミホイルケース6号に採取して200±1℃で1時間乾燥し、該粉末中に含まれる水分及び揮発分を完全に除去し、その重量を正確に秤量して W_1 とする。次いで、秤量を終えた粉末を更に870±1℃で80分間加熱し、その重量を正確に秤量して W_2 とする。加熱減量率は次式によつて求める。

$$\text{加熱減量率} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

粉末の組成及び塗膜の観察結果並びに加熱減量率

- 8 -

特開 昭55-66942(3)

例えば浸漬-乾燥-粉碎、噴霧-乾燥-融着あるいはその他の単位操作の組合せにより、粉末加工用粉末を製造する方法、(2)上記常法によつて得られた粉末に該水酸化物又は炭酸塩を湿式又は乾式で混合する方法、などが好ましい方法として採用することができるが、本発明はこれらの混合方法によつて限定されるものではなく、該水酸化物又は炭酸塩を粉末中に均一に分散、混合できる方法であれば如何なる方法を採用しても良い。

次に、本発明を実施例及び比較例に従つて具体的に説明する。

実施例 1~9

850℃における比厚膜粘度が 2.6×10^4 ポアズであり且つ粒径が約0.2μのTFE/PPVE共重合体微粒子の水性分散液にアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩の水溶液を添加、混合し、次いで該水性分散液を温度850℃の熱雰囲気をもつ

- 8 -

を第1表に示す。

比較例 1~2

熱安定剤を添加しなかつたか又はアルカリ金属の水酸化物の代わりに、硝酸銅を用いた場合は実施例1と同様な方法で粉末を製造し、塗膜を形成し、加熱減量率を測定した。

その結果を第1表に示す。

比較例 3~11

FEF粉末、ETFE粉末及びPVDF粉末の夫々について、熱安定剤無添加、KOH添加、 $\text{C}_6(\text{NO}_2)_6$ 添加の場合における加熱減量率を測定した。ただし、各樹脂の加熱温度を850℃として加熱減量率を測定した。

その結果を第2表に示す。

- 10 -

第 1 表

		熱安定剤		加 熱 減量率(%)	焼成の 状態
		化合物名	添加量 (ppm)		
実 施 例	1	KOH	10	0.020	良好
	2	"	50	0.018	"
	3	"	100	0.021	"
	4	"	500	0.019	"
	5	NaOH	50	0.021	"
	6	"	100	0.018	"
	7	LiOH	50	0.016	"
	8	"	100	0.017	"
	9	Na ₂ CO ₃	100	0.018	"
比較 例	1	なし	-	0.107	発泡
	2	Cu(NO ₃) ₂	100	0.274	"

第 2 表

		樹脂名	熱安定剤		加熱減量率(%)
			化合物名	添加量(ppm)	
比較例	3	FEP	なし	-	0.08
	4	"	KOH	100	0.07
	5	"	Cu(NO ₃) ₂	100	0.17
	6	PVDF	なし	-	0.15
	7	"	KOH	100	0.46
	8	"	Cu(NO ₃) ₂	100	0.07
	9	ETFE	なし	-	0.42
	10	"	KOH	100	0.30
	11	"	Cu(NO ₃) ₂	100	0.99

特許出願人 三井フロンケミカル株式会社

代 理 人 弁護士 小田島 平 吉
(外1名)